

УДК 544.06:541.13

**ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ БИНАРНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ**

Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков, Т.С. Глызина,
Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

Устинова Эльвира Маратовна,
аспирант кафедры физической и
аналитической химии Института
природных ресурсов ТПУ.

E-mail: emg87@mail.ru

Область научных интересов:
разработка методики на
определение платиновых
металлов в рудах.

**Горчаков Эдуард
Владимирович**, канд. хим.
наук, научный сотрудник
инновационного научно-
образовательного центра
«Золото-платина» при ТПУ.

E-mail: gorchakovedvard@mail.ru

Область научных интересов:
изучение и определение
благородных металлов методом
инверсионной
вольтамперометрии и атомно-
абсорбционной спектроскопии.

**Колпакова Нина
Александровна**, д-р хим. наук,
профессор кафедры физической
и аналитической химии
Института природных ресурсов
ТПУ.

E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

Область научных интересов:
электрохимические методы
изучения бинарных сплавов.

**Глызина Татьяна
Святославовна**, научн. сотр.
инновационного научно-
образовательного центра
«Золото-платина» при ТПУ.

E-mail: inosine@yandex.ru

Область научных интересов:
определение благородных и
редких металлов в рудах.

Предложена формула для расчета величины смещения потенциала в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента из электролитического осадка. По этой величине и потенциалу пика электроокисления чистого металла, проводится оценка потенциала пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения. Сравнение расчетных данных с данными эксперимента, полученными при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде интерметаллических соединений.

Ключевые слова:

Интерметаллическое соединение, бинарный осадок, инверсионная вольтамперометрия, висмут, индий, платина, ртуть.

Key words:

Intermetallic compound, binary deposit, stripping voltammetry, bismuth, indium, platinum, mercury.

Введение

Для определения микроколичеств платины в минеральных рудах и рудных концентратах перспективен метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) благодаря высокой чувствительности и дешевизне аппаратуры. Известно, что определение низких содержаний платины (II или IV) в растворах методом ИВ возможно только после электровосстановления ее ионов в сплав с электроотрицательным металлом [1–3]. Введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных

компонентов [4].

Целью данной работы было изучить процессы электроокисления бинарных электролитических осадков на основе платины, используя метод инверсионной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-2 и ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl.

В качестве фонового электролита использовался 0,5 М раствор HCl. Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале минус 1,0 В в течение 60 с из растворов, содержащих ионы ртути (II) и платины (IV), ионы висмута (III) и платины (IV), ионы индия (III) и платины (IV). Для электроконцентрирования платины использовали хлоридный раствор $PtCl_6^{2-}$. Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($W = 80$ мВ/с) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 0,8 В. Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течение минуты при потенциале плюс 1,0 В в фоновом электролите или механически, шлифуя электрод о фильтровальную бумагу. Поверхность электрода обновляли после каждого измерения. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Результаты и их обсуждение

Система ртуть-платина. Характерная вольтамперная кривая электроокисления бинарного электролитического осадка ртуть-платина с поверхности графитового электрода представлена на рис. 1.

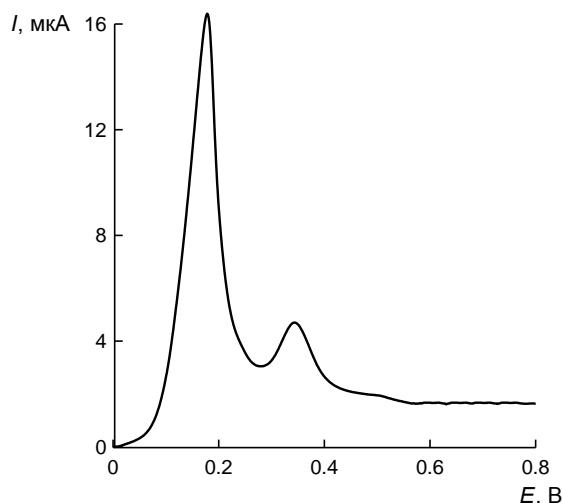


Рис. 1. Вольтамперная кривая электроокисления осадка Hg-Pt с поверхности графитового электрода. Условия опыта: фон 1 М HCl, $C_{Hg(II)} = 1,34$ мг/л; $C_{Pt(IV)} = 0,035$ мг/л.

Пик при потенциале +0,15 В соответствует процессу электроокисления ртути, осажденной на поверхность ГЭ (фазовый пик ртути). Пик при потенциале +0,37 В зависит как от концентрации ионов платины (IV) в растворе, так и от концентрации ионов ртути (II).

При увеличении содержания ионов платины (IV) в растворе, а, следовательно, и в электролитическом осадке, характер вольтамперных кривых изменяется: появляется еще один пик при более положительном потенциале 0,48 В (рис. 2).

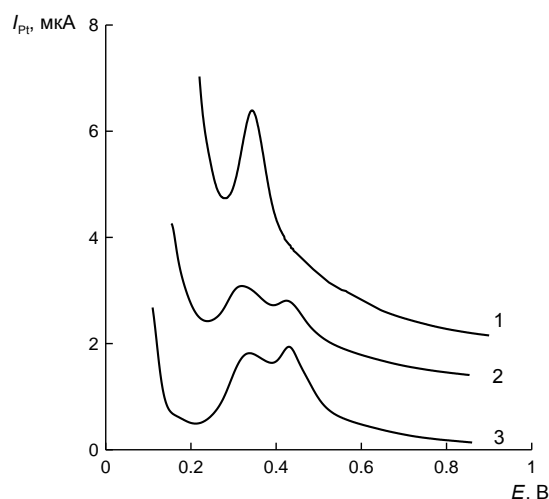


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Hg-Pt с поверхности графитового электрода. Условия опыта: фон 1 М НСl, $C_{\text{Hg(III)}} = 1,34$ мг/л; $C_{\text{Pt(IV)}}$: 1) 0,06; 2) 0,12; 3) 0,16 мг/дм³

Для оценки составов соединений при анализе электролитического осадка платина-ртуть был использован метод рентгеновской дифракции при анализе электролитического осадка платина-ртуть [1]. После снятия электролитического осадка ртуть-платина с поверхности графитового электрода и исследования осадка методом рентгеновской дифракции на рентгенограмме видны линии, принадлежащие решетке металлической платины, а также кубической решетке интерметаллического соединения PtHg₄. После электрорастворения осадка при потенциале +0,7 В на рентгенограмме осадка наблюдались только рефлексы платины, а рефлексы ИМС PtHg₄ отсутствовали. Этот факт указывает на то, что ртуть из ИМС PtHg₄ окисляется полностью, а платина остается на поверхности ГЭ. Другие ИМС в электролитическом осадке ртуть-платина рентгеноструктурным методом идентифицировать не удалось.

Анализируя полученные данные, мы высказали предположение, что более положительные, чем ртуть, анодные пики на вольтамперной кривой при электроокислении бинарного осадка обусловлены селективным электроокислением ртути из различных ИМС. Селективное окисление электроотрицательного компонента из фазы твердого раствора или интерметаллического соединения с более благородным металлом должно происходить при потенциалах более положительных и значительно отличающихся от потенциала окисления фазы чистого электроотрицательного металла [5].

Из литературных данных известно [6], что очень часто состав электролитического сплава соответствует фазовым структурам, описанным в известных равновесных фазовых диаграммах. Ртуть и платина образуют между собой три ИМС состава PtHg₄, PtHg₂, PtHg, что соответствует молярным долям ртути в этих соединениях 0,8; 0,66; 0,5 [7, 8].

Учитывая это предположение, следует считать, что существует корреляционная зависимость между энергией связи в осадке ртуть-платина и потенциалом его анодного пика. Нами высказано предположение, что смещение потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{cm}, \quad (1)$$

где E_{na} – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_{na}^{cm} – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – молярная доля электроотрицательного компонента в сплаве.

Как известно, теплота смешения при сплавообразовании равносильна образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [5]:

$$\varepsilon_{см} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где ε_{A-A} , ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл–металл, χ_A , χ_B – электроотрицательности компонентов сплава.

Для расчета энергии смешения при образовании сплава ртуть–платина были использованы энергии разрыва связи металл–металл: $\varepsilon_{\text{Hg-Hg}} = 7,52$ кДж/моль; $\varepsilon_{\text{Pt-Pt}} = 164,04$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{\text{Pt}} = 1,4$; $\chi_{\text{Hg}} = 1,44$. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [5, 9].

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов ртути и платины равна 85,63 кДж/моль.

Составы ИМС ртуть–платина (мольные доли компонента сплава) определены нами из кулонометрических измерений как отношение площади под каждым анодным пиком к площади под всеми анодными пиками селективного электроокисления ртути. Для выделения перекрывающихся пиков применен метод математического разделения перекрывающихся сигналов – метод деления сигналов. Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного максимума, которое осуществляется с помощью разделяющей программы.

Рассчитанные значения смещения потенциалов пиков селективного окисления ртути из ИМС могут быть доказательством очередности их расположения на вольтамперной кривой (рис. 2). По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется ртуть из каждого ИМС с платиной.

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления ртути для ИМС с платиной.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов пиков селективного электроокисления ртути из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного пика ртути	Состав ИМС		
	PtHg ₂ $X_i = 0,66$	PtHg ₄ $X_i = 0,8$	PtHg, $X_i = 0,5$
$-\Delta E$, В	0,23	0,3	0,1
$E_{\text{расч}}$, В	0,38	0,48	0,28
$E_{\text{эксп}}$, В	$0,37 \pm 0,2$	$0,48 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,2$

Третий пик (при потенциале 0,28 В) часто наблюдается на вольтамперной кривой в форме раздвоенного пика ртути.

Таким образом, электролитический осадок ртуть–платина представляет собой смесь чистой ртути и различных по составу ИМС, способных к селективному электроокислению ртути.

Система висмут–платина. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка висмут–платина с поверхности графитового электрода приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, на вольтамперной кривой электроокисления осадка висмут–платина наблюдаются четыре пика, налагающихся друг на друга. Пик при потенциале $E_{\text{п1}} = 0,05$ В совпадает с потенциалом пика электроокисления висмута с поверхности графитового электрода. Три дополнительных пика имеют потенциалы: $E_{\text{п2}} = +0,15 \pm 0,2$ В, $E_{\text{п3}} = +0,25 \pm 0,2$ В, $E_{\text{п4}} = +0,33 \pm 0,2$ В. Потенциалы пиков могут несколько меняться, в зависимости от потенциала электрода сравнения.

В литературе процессы электроокисления электролитического осадка висмут–платина с

поверхности индифферентных графитовых электродов не описаны, поэтому непонятны причины появления многочисленных анодных пиков на кривой электроокисления осадка.

Мы считаем, что при электроокислении бинарного осадка висмут-платина происходит селективное электроокисление висмута из различных по составу интерметаллических (ИМС) соединений. Платина с поверхности графитового электрода не окисляется, что доказано нами путем дополнительных исследований поверхности электрода. Исследовалась поверхность электрода после электроокисления осадка висмут-платина путем осаждения на эту поверхность ртути (II). Наблюдались характерные для электроокисления осадка ртуть-платина вольтамперные кривые. Очистка электрода от платины производилась механически или электрохимической поляризацией при потенциале 1,2 В.

Так как количество осадка, осаждаемого на поверхность графитового электрода очень мало, то рентгенографическим методом невозможно подтвердить, что электролитический осадок платина-висмут является сплавом, представляющим собой несколько ИМС. Согласно фазовой диаграмме висмут-платина, висмут и платина образуют между собой три ИМС состава $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$ [7, 8], что соответствует мольным долям висмута 0,66; 0,6; 0,5.

Для оценки мольной доли висмута в электролитическом осадке висмут-платина нами использован метод инверсионной вольтамперометрии в варианте кулонометрии.

На рис. 2 (кривые 1–4) представлены анодная вольтамперная кривая, на которой выделены пики селективного электроокисления висмута, полученные после разделения налагающихся сигналов методом деления сигналов. Составы ИМС висмут-платина (мольные доли компонентов сплава) определены как отношение площади под каждым анодным пиком к площади под всеми анодными пиками селективного электроокисления висмута. Кулонометрически установлено, что анодные пики соответствуют мольным долям висмута в электролитическом осадке 0,66; 0,6; 0,5, что предполагает три ИМС висмут-платина с составами $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$.

Так же как и для системы, ртуть-платина нами были рассчитаны смещения потенциалов анодных пиков для всех трех ИМС висмут-платина по уравнениям 1, 2 и 3.

Для расчета энергии смешения при образовании сплава висмут-платина были использованы энергии разрыва связи металл-металл: $\mathcal{E}_{Bi-Bi} = 200,36$ кДж/моль; $\mathcal{E}_{Pt-Pt} = 164,04$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{Pt} = 1,4$; $\chi_{Bi} = 1,9$. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [5, 9]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и платины равна 185,2 кДж/моль.

В табл. 2 и на рис. 4 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления висмута для всех трех ИМС с платиной. Как следует из рис. 2, потенциал электроокисления висмута из фазы чистого висмута равен 0,05 В.

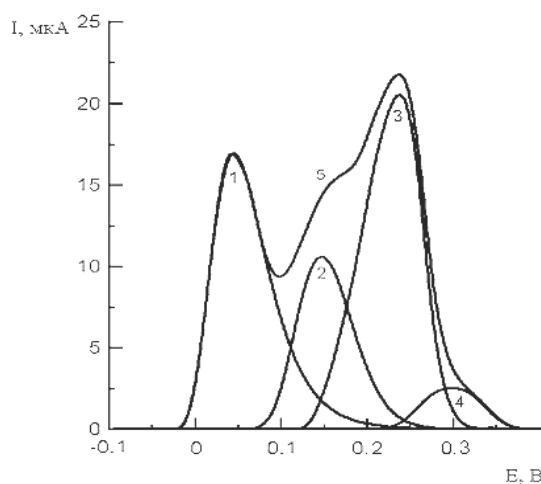


Рис. 3. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-платина после разделения налагающихся пиков с использованием метода деления сигналов; 1) фазовый пик висмута (Bi-Bi); 5) исходная вольтамперная кривая без использования метода разделения сигналов. Условия опыта фон 0,5 М НСl, $E_s = -1,0$ В, $\tau_s = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; $C_{\text{Bi(III)}} = 1$ мг/дм³, $C_{\text{Pt(IV)}} = 0,05$ мг/дм³.

В табл. 2 и на рис. 4 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления висмута для всех трех ИМС с платиной. Как следует из рис. 2, потенциал электроокисления висмута из фазы чистого висмута равен 0,05 В.

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного пика висмута	Состав ИМС		
	PtBi ₂ $X_i = 0,66$	Pt ₂ Bi ₃ $X_i = 0,6$	PtBi, $X_i = 0,5$
$-\Delta E$, В	0,28	0,23	0,16
$E_{\text{расч}}$, В	0,33	0,28	0,21
$E_{\text{эксп}}$, В	$0,32 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,2$

По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать вывод о том, при каком потенциале селективно окисляется висмут из каждого ИМС с платиной (табл. 2.) Рассчитанные значения смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС могут быть доказательством очередности их расположения на вольтамперной кривой (рис. 4).

Таким образом, электролитический осадок висмут–платина представляет собой смесь чистого висмута и различных по составу ИМС висмута с платиной, способных к селективному электроокислению висмута: Pt₂Bi₃, PtBi₂, PtBi.

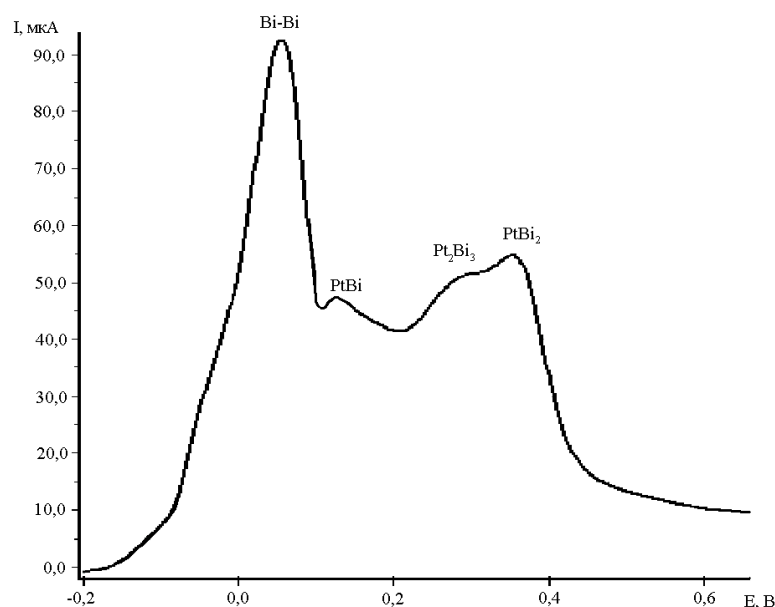


Рис. 4. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут–платина с указанием фазы, из которой происходит селективное электроокисление висмута

Система индий-платина. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка платина-индий с поверхности графитового электрода приведены на

рис. 5. Как видно из рис. 5, на вольтамперной кривой электроокисления осадка индий–платина наблюдается четыре пика селективного электроокисления индия из ИМС, а так же пик электроокисления индия из фазы чистого индия.

Согласно фазовой диаграмме индий и платина образуют между собой 8 интерметаллических соединений состава: Pt_3In , Pt_2In , Pt_3In_2 , $Pt_{13}In_9$, $PtIn$, Pt_2In_3 , $PtIn_2$, Pt_3In_7 . Используя уравнения (1–3), нами были рассчитаны потенциалы анодных пиков селективного электроокисления индия из тех ИМС, которые могут образоваться на электроде при совместном электроосаждении ионов индия (III) и платины (IV).

Для расчета энергии смешения были использованы энергии разрыва связи металл–металл: $\mathcal{E}_{In-In} = 103,81$ кДж/моль; $\mathcal{E}_{Pt-Pt} = 164,04$ кДж /моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{Pt} = 1,4$; $\chi_{In} = 1,7$. Данные для расчетов взяты из литературных данных [5, 9].

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов пиков селективного электроокисления индия из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного пика индия	Состав ИМС							
	Pt_3In , $X_i=0,25$	Pt_2In , $X_i=0,33$	Pt_3In_2 , $X_i=0,4$	$PtIn$, $X_i=0,5$	$Pt_{13}In_9$, $X_i=0,59$	Pt_2In_3 , $X_i=0,6$	$PtIn_2$, $X_i=0,67$	Pt_3In_7 , $X_i=0,7$
$E_{расч}$, В	-0,32	-0,26	-0,2	-0,15	-0,199	-0,093	-0,063	-0,053
$E_{эксп}$, В	нет	-0,23	-0,215	-0,148	нет	нет	-0,076	-0,043

По величине смешения потенциала электроокисления индия от потенциала электроокисления индия были рассчитаны значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления индия для всех восьми ИМС с платиной (табл. 3). Из сравнения полученных результатов с экспериментальной вольтамперной кривой электроокисления осадка индий–платина, можно сделать вывод: на анодных вольтамперных кривых электроокисления электролитического осадка индий–платина (рис. 5) наблюдаются пики электроокисления фазы чистого индия ($E_{п} = -0,75$ В) и пики селективного электроокисления индия из ИМС с платиной составов Pt_2In , Pt_3In_2 , $PtIn$, $PtIn_2$, Pt_3In_7 .

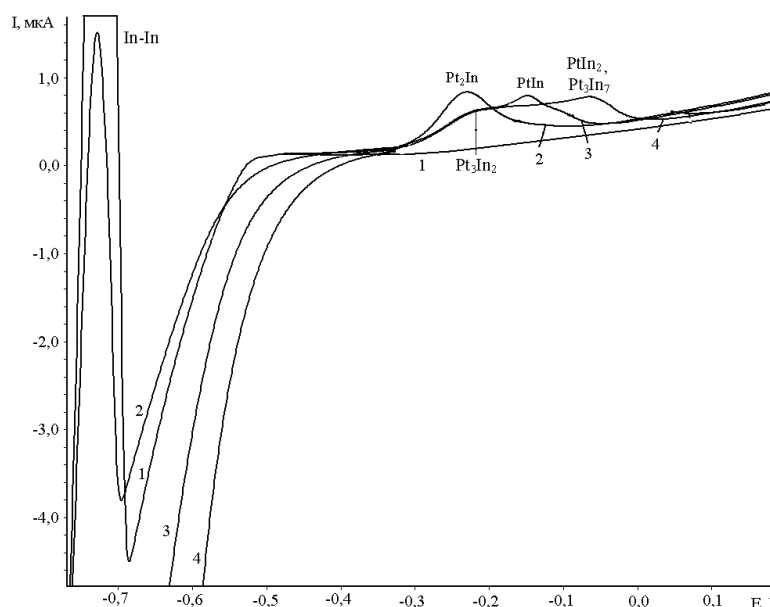


Рис. 5. Вольтамперные кривые электроокисления осадка индий–платина с указанием фазы, из которой происходит селективное электроокисление индия. Условия опытов: фон 1 М НСl; $E_0 = -1$ В; $\tau_0 = 100$ с; $W = 80$ мВ/с

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов индия и платины равна 140,189 кДж /моль.

Выводы

Предложена формула для расчета величины смещения потенциала в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента из электролитического осадка. По этой величине и потенциалу пика электроокисления чистого металла проводится оценка потенциала пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из интерметаллических соединений. Сравнение расчетных данных с данными эксперимента, полученными при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде интерметаллических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 1980–1983.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
3. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 1988. – 205 с.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.
5. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В. Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
6. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М: Наука, 1979. – 576 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
8. Козин Л. Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 343 с.
9. Лившиц В.Г., Рекинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 279 с.

Поступила 16.11.2011 г.